BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ANTHRACENREIHE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

DAVID A. Mac HOUL

AUS GLASGOW (SCHOTTLAND).

FREIBURG I. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1881.

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0141

Das Anthracen hat seit seiner Synthese von Limpricht[1]) und besonders seit der künstlichen Darstellung des Alizarins und Purpurins nach der Entdeckung derselben durch Graebe und Liebermann[2]) für die Chemie eine hohe theoretische und praktische Bedeutung gewonnen.

Dank der Bemühungen so vieler Chemiker sind unsere Kenntnisse des Anthracens und seiner Derivate bereits sehr ausgedehnt, trotzdem ist nichts in der Literatur zu finden über das wichtige Mercaptan desselben.

Um diese Lücke wenigstens theilweise auszufüllen, veranlasste mich Herr Professor Liebermann in Berlin im Winter 1879/80 eine Reihe von Versuchen, welche ich hier zunächst beschreiben will, anzustellen; im Weiteren folgen die Versuche, welche ich im Anschlusse an die ersteren im hiesigen Laboratorium unter der Leitung des Herrn Professor Dr. Claus im Sommer- und Winter-Semester 1880/81 ausgeführt habe.

Mir diente als Ausgangsmaterial anthrachinonmonosulfonsaures Natron, das ich theilweise von Meister, Lucius und Brüning, theilweise von der Badischen Anilin- und Sodafabrik bezog.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm 139, 208.

[2]) Annal. d Chem. u. Pharm. Suppl. 7, 257.

Anthrachinonmonosulfonsaures Natron.

Nachdem ich mich durch zahlreiche Versuche überzeugt hatte, dass die Gewinnung grösserer Mengen anthrachinonmonosulfonsaures Natron im Kleinen beinahe unmöglich ist, weil die Trennung der verschiedenen Sulfonsäuren, die immer, wenn man im Kleinen arbeitet, entstehen, so mühevoll und zeitraubend ist, und da in Folge der enormen Entwicklung der Alizarin-Industrie beliebige Mengen reines anthrachinonmonosulfonsaures Natron leicht durch den Handel bezogen werden können, sah ich von einer eigenen Darstellung ab, und bezog das Rohmaterial von Meister, Lucius und Brüning in Höchst a/Main. Ich erhielt dieselbe in Form eines weissgrauen undeutlichen krystallinischen Pulvers; die Reinheit der industriell gewonnenen Monosulfonsäure hat mich in Erstaunen gesetzt; zweimaliges Umkrystallisiren des technisch dargestellten Natronsalzes aus kochendem Wasser und Kochen der Lösung mit Thierkohle genügt, um dasselbe analysenrein zu erhalten. Das reine Natronsalz ist in kaltem Wasser mässig löslich, im warmen ist es sehr leicht löslich, woraus es in kleinen glänzenden beinahe weissen Blättchen krystallisirt. Die übrigen Eigenschaften stimmen genau überein mit den von Gräbe unn Liebermann[1]) angegebenen.

Zum Ueberfluss machte ich noch die folgenden Analysen.

0,3680 Gr. Substanz exsiccatortrocken verlor beim Erhitzen auf 140° C. 0,0203 Gr. = 5,5% H_2O.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 160, 132.

0,250 Gr. wasserfreie Substanz lieferten beim Glühen 0,0572 Gr. Na_2SO_4 = 0,0185 Gr. Na = 7,28% Na.

Berechnet auf $C_{14}H_7O_2SO_3Na + HO$:		Gefunden:
Na	= 7,01	7,28
H_2O	= 5,49	5,50

Ob hier wirklich nur eine oder verschiedene isomere Monosulfonsäuren vorlagen, konnte natürlich durch die Analyse nicht entschieden werden; erst später, wie ich weiter unten ausführlich beschreiben werde, ist es mir gelungen, diese Frage bejahend zu beantworten. Es hat sich herausgestellt, dass in den meisten käuflichen Anthrachinonmonosulfonsäuren zwei isomere Monosulfonsäuren enthalten sind, und zwar in sehr verschiedenen Mengen.

Anthrachinonsulfonchlorid.

Diese Verbindung und die folgenden, die noch nicht bekannt sind, habe ich dargestellt zur besonderen Charakteristik der Anthrachinonmonosulfonsäure, da ausser der Arbeit von Gräbe und Liebermann Nichts in der Literatur darüber angegeben ist und zwar beziehen sich meine Untersuchungen auf diejenige Sulfonsäure, deren Natronsalz in überwiegender Menge in allen käuflichen Präparaten vorhanden ist.

Zur Darstellung dieser Verbindung habe ich trockenes anthrachinonmonosulfonsaures Natron und Phosphorpentachlorid zu gleichen Theilen zusammengerieben; und da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung stattfand, hiernach das Gemisch am aufsteigenden Kühler im Oelbad auf 180° C. erhitzt. Doch darf man diese Temperatur nicht übersteigen, sonst tritt Zersetzung ein. Nach einiger Zeit wird die Masse flüssig, und so wird sie noch zwei bis drei Stunden, je nach der Menge der angewandten Substanz, bei der angegebenen Temperatur erhalten. Nachdem die Reaction beendet, destillirt man das entstandene Phosphoroxychlorid ab und kocht die zurückbleibende gelbe spröde Masse mehrmals mit Wasser aus. Um jetzt das rohe Anthrachinonsulfonchlorid rein zu erhalten, muss man es oftmals aus Toluol umkrystallisiren, woraus man es erst, wenn es ganz rein ist, in grossen glänzenden, schwach gelben Blättchen erhält.

Die Verbindung ist leicht löslich in kochendem Toluol, schwer löslich in kaltem; in Benzol und Eisessig ist es ziemlich löslich, in Alkohol und Aether fast un-

löslich. Es schmilzt bei 193° C. (uncorr.) ohne Zersetzung, erst bei höherer Temperatur wird es zersetzt, wie weiter unten beschrieben wird.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Wasser nicht, wohl aber bei 160° C. vollkommen in Anthrachinonmonosulfonsäure zurück verwandelt. Es verbindet sich nicht mit Brom zu einem Additionsprodukt.

Die Zusammensetzung ergab sich aus den folgenden Analysen.

Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei.

1. Angewandte Substanz = 0,2892 CO_2 = 0,5844; C = 0,1593; C = 55,11%; H_2O = 0,0692; H = 0,0076; H = 2,65%.

Die Chlorbestimmung geschah durch Glühen der Substanz mit chlorfreiem Aetzkalk, Fällen des Chlors mit Silbernitrat und Wiegen des Chlorsilbers.

2. Angewandte Substanz = 0,2464 AgCl = 0,1178; Cl = 0,0291; Cl = 11,72%.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_7O_2SO_2Cl$:
C 55,11	54,81
H 2,65	2,28
Cl 11,72	11,58.

Anthrachinonsulfamid.

Diese Verbindung lässt sich leicht darstellen durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung von Anthrachinonsulfonchlorid; da aber das Sulfonchlorid sehr schwer löslich in Aether ist, verfährt man zweckmässiger so, dass man das Sulfonchlorid mit absolut alkoholischem Ammoniak in eine zugeschlossene Röhre einschliesst, und auf 140° C. für zwei Stunden erhitzt. Beim Erkalten der Röhren scheidet sich das Anthrachinonsulfamid aus. Um es vollständig rein zu erhalten, braucht man es blos einige Male aus Eisessig umzukrystallisiren, woraus es in langen gelben Nadeln erhalten wird. Es ist wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Toluol, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff. Es schmilzt bei 261° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab folgende Zahlen.

Angewandte Substanz = 0,2406; CO_2 = 0,5163; C = 0,1408; C = 58,52%; H_2O = 0,0806; H = 0,0089; H = 3,69%.

Die Stickstoffbestimmung führte ich auf volumetrischem Wege durch Verbrennen der Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegter Kupferspirale und Auffangen des gasförmigen Stickstoffs über Kalilauge und Quecksilber aus.

Angewandte Substanz = 0,2875 Gr. ergab 11,65^{ccm} Stickstoff bei 16° C. Temperatur und bei 770^{mm} Barometerstand; entspricht bei 0° C. und normalem Druck 0,01367 Gr. Stickstoff oder 4,79% N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_7O_2SO_2NH_2$:
C 58,52	58,53
H 3,69	3,14
N 4,79	4,87

Anthrachinonsulfanilid.

Zur Gewinnung des Anthrachinonsulfanilids wird Anthrachinonsulfonchlorid mit einer Lösung von Anilin in Toluol auf 180° C. in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden erhitzt.

Das Anilid löst sich leicht in siedendem Toluol, woraus es beim Erkalten in langen braunen Prismen erhalten wird. Es löst sich leicht in Eisessig und Alkohol, kaum in Aether und Chloroform. Es schmilzt bei 193° C. (uncorr.)

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz = 0,4039 CO_2 = 0,9784; C = 0,2668; C = 66,06%; H_2O 0,1473; H = 0,0163; H = 4,04%.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_7O_2SO_2NHC_6H_5$:
C 66,06	66,11
H 4,04	3,58

Anthrachinondimethylanilinsulfon.

Diese Verbindung wurde nach der neuen vor Kurzem beschriebenen Methode von Michler und Salathe[1]) dargestellt. Erwärmt man Dimethylanilin (2 Mol.) auf dem Wasserbad und fügt allmälig Anthrachinonsulfonchlorid (1 Mol.) hinzu, so findet sofort Einwirkung statt. Die Masse färbt sich zuerst roth, welches nach und nach in Blau übergeht; man erhitzt so lange, bis dieses Stadium eingetreten ist. Nach beendeter Reaction übersättigt man die Produkte mit Ammoniak und destillirt mit Wasserdampf das überschüssige Dimethylanilin ab. Der feste, schwach blauroth gefärbte Rückstand wird mit heisser concentrirter Salzsäure ausgezogen, welche einen basischen Körper löst. Dem zurückbleibenden Sulfon haftet eine grüne Farbe hartnäckig an, welche erst nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig verschwindet. Das Sulfon löst sich sehr leicht in Eisessig, woraus es in langen grünlichgelben Nadeln erhalten werden kann. Es löst sich ziemlich leicht in Chloroform, weniger in Alkohol und Toluol, und ist unlöslich in Aether. Der Schmelzpunkt des Sulfons liegt bei 171° C. (uncorr.)

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Angewandte Substanz = 0,2000

CO_2 = 0,4852; C = 0,1320; C = 66,17%;

H_2O = 0,0739; H = 0,0082; H = 4,11%.

Die Stickstoffbestimmung führte ich wie gewöhnlich auf volumetrischem Wege aus.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879. 1789.

Angewandte Substanz 0,3706 Gr.

Ergab 9,4^{ccm} Stickstoff bei 10° C. Temperatur und bei 777^{mm} Barometerstand; entspricht bei 0° C. und normalem Druck 0,01154 Gr. Stickstoff oder 3,59% N.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_7O_2SO_2C_6H_4N(CH_3)_2$:
C 66,17	66,83
H 4,11	4,30
N 3,59	3,54

Durch Salpetersäure wird es glatt zersetzt in Anthrachinonmonosulfonsäure und eine gelbe schwefelhaltige Nitroverbindung, die nicht weiter untersucht wurde.

Durch Zinn- und Salzsäure wird es nicht gespalten, wie zu erwarten wäre in Antrachinon, Mercaptan und Dimethylanilin, sondern es gibt nur schmierige Produkte, die keinen basischen Körper enthalten und die sich nicht zur Untersuchung eignen.

Aus dem vorerwähnten Salzsäureauszug krystallisirt beim Erkalten der basische Körper aus in kleinen blauweissen Nadeln; um diese ganz weiss zu erhalten, muss man sie mehrmals aus Eisessig umkrystallisiren. Der Körper ist sehr schwach basisch, gibt mit Säuren sehr lösliche unbeständige Salze, dagegen ein beständiges Platindoppelsalz, das sehr leicht löslich ist und aus kleinen goldglänzenden Blättchen besteht. Die freie Base ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Eisessig, und schmilzt noch nicht bei 250° C. Die qualitative Untersuchung ergab die Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel; leider war die Zeit zu kurz, um diesen sehr interessanten Körper weiter zu verfolgen.

Monobromanthrachinonsulfonchlorid.

Dieser Körper entsteht, wenn man fein gepulvertes Antrachinonsulfonchlorid in der zwanzigfachen Menge Eisessig suspendirt, Brom in Ueberschuss zufügt und die Masse im geschlossenen Gefäss stehen lässt.

Nach Verlauf dieser Zeit wurde von dem hellgelben Körper abfiltrirt, der weiter unten besprochen wird. Aus dem Eisessig-Filtrat wird durch Wasser ein dunkelgelber Körper gefällt, der mehrmals aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Es bildet, so gewonnen, ein gelbes krystallinisches Pulver, das bei 266° C. unter Zersetzung schmilzt. Es löst sich leicht in Toluol und Chloroform, ist unlöslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Angestellte qualitative Versuche ergaben Anwesenheit von Brom; das Brom wurde neben dem Chlor indirect bestimmt. Zunächst wurde der gesammte Silberniederschlag gewogen und dann die durch Ueberleiten von Chlor eintretende Gewichtsabnahme bestimmt.

Die Analyse gab Zahlen, die auf ein Monobromsubstitutionsproduct gut stimmen.

Angewandte Substanz = 0,2308 Gr.; AgBrAgCl = 0,1996 Gr.; Dieses gab nach dem Glühen im Chlorstrom 0,1706 AgCl.

Br = 20,66%. Cl = 9,39%.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_6BrO_2SO_2Cl$
Br	20,66	20,77
Cl	9,39	9,20

Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde aus heissem Eisessig umkrystallisirt, worin er ziemlich löslich ist; er bildet kleine gelbe Prismen, welche bei 166° C. schmelzen; doch habe ich diese Verbindung nicht weiter untersucht.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Anthrachinonsulfonchlorid.

a) Wässerige Lösung.

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf Anthrachinonsulfonchlorid zu der Sulfinsäure, respective zum Mercaptan zu gelangen, wurden die folgenden Versuche angestellt:

Ein Theil fein gepulvertes Sulfonchlorid wurde in Wasser (30 Theile) suspendirt, in einem geräumigen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt und Natriumamalgam (4 prozentig) nach und nach zugesetzt; um eine vollständige Reduction zu erzielen muss man Natriumamalgam so lange zusetzen, bis die anfangs rothe Färbung der Lösung vollständig in braun übergegangen ist. Bis dieser Punkt erreicht ist, dauert sehr lange, wenn man mit beträchtlichen Mengen Sulfonchlorid arbeitet; 30 Gr. Substanz waren erst nach 24stündiger Einwirkung des Reductionsmittels vollständig reducirt. Die warme Lösung wurde jetzt abfiltrirt und der Rückstand (a) einige Mal mit heisser Natronlauge nachgewaschen.

Im Filtrat krystallisirt beim Erkalten in kleinen, weissen, glänzenden Schuppen das leicht zu erkennende anthracenhydrürsulfonsaure Natron aus.

Dieses Salz ist ausführlich von Liebermann[1]) beschrieben worden. Er erhielt es durch Reduction von anthrachinonmonosulfonsaurem Natron mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor. Die Eigen-

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. 1879. 189.

schaften meines Salzes stimmten überein mit den Angaben von Liebermann, jedoch fand ich statt ½ Molekül stets 1 Molekül Krystallwasser, wie die folgenden Analysen bestätigen:

Angewandte exsiccatortrockene Substanz 0,5666 Gr. verlor beim Erhitzen auf 160° C. 0,0360 Gr. = 6,35% H_2O.

Angewandte wasserfreie Substanz 0,3090 Gr. lieferten beim Glühen 0,0750 Gr. Na_2SO_4 = 8,02% Na.

Gefunden:		Ber. für $C_{14}H_{11}SO_3Na + 1\,H_2O$:
H_2O	6,35	6,00
Na	8,02	8,15

Die Ausbeute von anthracenhydrürmonosulfonsaurem Natron betrug etwa 80% des angewandten Sulfonchlorid's.

Der Rückstand (a) wurde mit sehr verdünntem Alkohol extrahirt, worin er sich zum grössten Theil löste. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich kleine, gelbe Blättchen aus, die alle Eigenschaften des neulich von Liebermann[1]) beschriebenen anthracenmonosulfonsauren Natron besitzen. Eine Natriumbestimmung bestätigte dies.

Angewandte wasserfreie Substanz 0,3004 Gr. lieferte beim Glühen 0,078 Gr. Na_2SO_4 = 8,38% Na.

Gefunden:	Berechnet auf $C_{14}H_9SO_3Na$:
Na 8,38%	8,21%.

Anthracenhydrürsulfonsaures Natron und anthracensulfonsaures Natron lassen sich durch verdünnte siedende Natronlauge trennen, worin das erstere löslich, das letztere unlöslich ist.

Der letzte in verdünntem Alkohol unlösliche Rückstand löste sich leicht in Eisessig, woraus er beim Erkalten in langen, gelben Nadeln erhalten wurde, die bei 273° C. schmolzen und sonst alle Eigenschaften des Anthrachinon's

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1879. 1589.

besassen, so dass ein geringer Theil der Reduction nach der Gleichung verläuft:

$C_{14}H_7O_2SO_2Cl + NaOH + H_2 = NaCl + SO_2 + C_{14}H_8O_2$.

Es erschien jetzt interessant, das Verhalten des anthrachinonmonosulfonsauren Natrons zu Natriumamalgam zu studiren. Unter denselben Bedingungen wurde hier reducirt; wie bei dem Sulfonchlorid entstand anthracenhydrürsulfonsaures Natron zum grössten Theil; auch hier entstand als Nebenproduct anthracenmonosulfonsaures Natron und Anthrachinon.

b) Alkoholische Lösung.

Anthrachinonsulfonchlorid (1 Thl.) wurde in 90% Alkohol (25 Thl.) suspendirt, in einem Kolben auf dem Wasserbad bis beinahe zum Sieden erwärmt und so lange 4procentiges Natriumamalgam allmälig zugesetzt, bis die Anfangs dunkelroth gewordene Lösung vollständig in Braun übergegangen war, das heisst, bis keine rothe Färbung der Flüssigkeit am Boden des Gefässes mehr hervorgebracht wird; bis dieser Punkt erreicht wird, dauert es bei grösseren Mengen 3—4 Tage. Natürlich muss man den verdampfenden Alkohol ersetzen. Wenn die Reduction fertig ist, wird noch Luft durch die Masse geleitet, um etwa gebildetes Hydroanthrachinon wieder zu Chinon zu oxydiren. Nach dem Erkalten wurde die halb fest gewordene Masse abgesaugt; das Filtrat gibt beim Neutralisiren mit Salzsäure einen gelben Niederschlag, der sich als schwefelhaltig erwies, aber in zu kleinen Mengen auftrat, um untersucht zu werden.

Der Rückstand, welcher sich aus der alkalischen Lösung ausgeschieden hat, wird mit Wasser extrahirt, woraus eine kleine Menge (etwa 2% des angewandten Sulfonchlorid's) eines anthracensulfonsauren Natrons sich ausscheidet, das weiter unten besprochen wird. Das im Wasser unlösliche war ganz weiss und krystallinisch;

um es analysenrein zu erhalten, wird es zweimal aus Eisessig umkrystallisirt, woraus es in langen gelben Nadeln erhalten wird, die bis 272° C. schmolzen und sowohl durch die Eigenschaften, wie durch die Analyse sich als Anthrachinon erwiesen.

Angewandte Substanz = 0,2398 Gr.

CO_2 = 0,7086 Gr.; C = 0,1931; C = 80,43%
H_2O = 0,0850 Gr.; H = 0,0094; H = 3,93%.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_8O_2$:
C	80,43	80,76
H	3,93	3,84

Ein neues anthracenmonosulfonsaures Natron.

Das rohe durch Reduction erhaltene Natronsalz wird einige Mal aus Wasser umkrystallisirt, um es rein zu bekommen. Es ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem; in verdünntem Alkohol ist es schwer löslich. Es krystallisirt aus wässeriger Lösung in sehr grossen hellgelben glänzenden Blättchen, die $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten; aus verdünntem Alkohol gewinnt man es in kleinen dunkelgelben Prismen.

Die Analysen ergaben die folgenden Zahlen:

Angewandte lufttrockene Substanz = 0,5134 Gr. gaben beim Erhitzen auf 140° C. 0,0162 Gr. ab = 3,15% H_2O.

Angewandte wasserfreie Substanz = 0,3004 prs. lieferten beim Glühen 0,0765 Na_2SO_4 = 0,0247 Gr. Na = 8,24%.

Gefunden:		Berechnet für $C_{14}H_9SO_3Na + ^1/_2 H_2O$:
H_2O	3,15	3,11
Na	8,24	8,21

Die schwach alkoholische Lösung des Natronsalzes fluorescirt nicht, wenn sie concentrirt ist; dagegen die verdünnte Lösung sehr stark blau, ebenfalls ein Beweis für die Richtigkeit der Liebermann'schen [1]) Ansicht. Das anthracensulfonsaure Natron wurde in Nitril nach der bekannten Methode umgewandelt und dies mit Kali verseift; es gab eine Anthracencarbonsäure, die bei 262° C. schmilzt, in orangegelbe Nadeln sublimirt und sehr wahr-

[1]) Berl. Ber. 1880. 913.

scheinlich identisch ist mit der von Liebermann und G. von Rath[1]) beschriebenen Anthracencarbonsäure.

Von den drei möglichen Anthracenmonosulfonsäuren ist bis jetzt nur eine mit Bestimmtheit bekannt und zwar die von Liebermann und O. Hörmann[2]) durch Reduction der gewöhnlichen Anthrachinonmonosulfonsäure mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor gewonnene.

Das von mir gefundene anthracenmonosulfonsaure Natron unterscheidet sich hauptsächlich von dem von Liebermann durch seine viel grössere Krystallisationsfähigkeit und durch seinen Krystallwassergehalt. Das Salz scheint mit rauchender Salpetersäure eine Anthrachinonsulfonsäure zu geben, die jedenfalls zum Erythrooxyanthrachinon führt, ebenso wie das Liebermann'sche zum gewöhnlichen Oxyanthrachinon führt; leider habe ich diese Versuche aufgeben müssen, weil das mir zu Gebot stehende Rohmaterial erschöpft war, doch hoffe ich diese Untersuchungen, sobald ich ein anthrachinonmonosulfonsaures Natron bekommen kann, das durch Reduction dieses interessante anthracenmonosulfonsaure Natron in genügender Menge liefert, weiter fortzusetzen.

Das Entstehen dieses Salzes spricht dafür, dass im gewöhnlichen käuflichen anthrachinonmonosulfonsauren Natron die beiden möglichen Sulfonsäuren enthalten sind, die sich durch ihr Verhalten gegen Natriumamalgam unterscheiden. Das gewöhnliche gibt in alkoholischer Lösung Anthrachinon, das andere Anthracensulfonsäure.

Trotzdem ich viele Sorten käuflicher Anthrachinonmonosulfonsäuren auf ihren Gehalt an der zuletzt beschriebenen Sulfonsäure untersucht habe, habe ich nie eine in Händen gehabt, die mehr als zwei Procent enthielt, während die meisten dieselbe nur spurenweise enthalten.

[1]) Berl. Ber. 1875, 246.
[2]) Berl. Ber. 1879, 589.

Ich habe die Reduction in wässeriger Lösung quantitativ verfolgt. Ich verfuhr so, dass ich 5 Gr. anthrachinonsulfonsaures Natron in Wasser (30 Theile) suspendirte und Natriumamalgam nach und nach im Ueberschuss zusetzte, bis vollständige Reduction eintrat, und dass ich darauf die Lösung etwas eindampfen und erkalten liess. Es scheidet sich das anthracenhydrurmonosulfonsaure Natron fast quantitativ aus, gemengt mit etwas Anthrachinon. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser aufgenommen und dies mehrmals wiederholt, bis man die Schwefelverbindungen des Natriums vom noch vorhandenen anthracenmonosulfonsauren Natron getrennt hat. Jetzt wird die Lösung mit überschüssigem Brom versetzt, um allen Schwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren, sodann der Ueberschuss von Brom verjagt und die Schwefelsäure, wie gewöhnlich, als $BaSO_4$ bestimmt. Das anthracenhydrürsulfonsaure Natron wurde auf einem gewogenen Filtrir bei 140° C. getrocknet und gewogen.

Angewandte Substanz = 5,000 Gr. lieferten 3,432 Gr. anthracenhydrürsulfonsaures Natron, entsprechend 76% und 0,8492 Gr. $BaSO_4$, entsprechend 22,58% des angewandten Natronsalzes:

D. h., dass 22,58% des anthrachinonmonosulfonsauren Natrons zu Anthrachinon zersetzt wurden, während der Rest anthracenhydrürsulfonsaures Natron gab. In alkoholischer Lösung verhält es sich gerade umgekehrt; hier werden etwa 80% des anthrachinonsulfonsauren Natrons zu Anthrachinon zersetzt.

Andere Reductionsversuche mit Zinn und Salzsäure, oder Salzsäure und Zinkstaub, sind bisher ohne Erfolg geblieben. Jodwasserstoff (SP 127) wirkt sehr heftig auf Anthrachinonsulfonchlorid unter Entwickelung von H_2S und Abscheidung von Schwefel ein; das entstandene Product gab keine Reaction mehr mit Zinkstaub und

Natronlauge, war also kein Anthrachinonderivat mehr; trotz vieler Mühe gelang es mir nicht, es rein zu erhalten. Es gab keine Verbindung mit Quecksilberchlorid, war also jedenfalls kein Mercaptan. Verschiedene Analysen, die ich ausführte, stimmten annähernd auf ein Anthracendisulfid $(C_{14}H_9)_2S_2$.

Monochloranthrachinon.

$C_{14}H_7ClO_2$.

Bei verschiedenen vergeblichen Versuchen, die ich anstellte, um Anthrachinonsulfonäther darzustellen, fand ich beim Erhitzen von Anthrachinonsulfonchlorid mit absolutem Alkohol, dass die Einwirkung ganz anders verläuft als erwartet wurde.

Erhitzt man Anthrachinonsulfonchlorid (1 Thl.) mit absolutem Alkohol (3 Thl.) in zugeschmolzener Röhre drei Stunden auf 180—190° C., so erhält man eine feste, krystallinische Masse: Beim Oeffnen der Röhre entweicht Chloräthyl, und beim Absaugen der Krystalle lässt sich leicht Aether nachweisen. Die Krystalle wurden mit Alkohol angewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Um sie ganz rein zu erhalten, muss man sie sublimiren und nachher aus Eisessig umkrystallisiren; so erhält man lange, hellgelbe Nadeln, die bei 205° C. schmelzen.

Bei der Analyse derselben wurden folgende Zahlen erhalten:

1) Angewandte Substanz = 0,222 Gr.
   CO_2 = 0,5618 Gr.; C = 0,1532; C = 69,01%
   H_2O = 0,0632 Gr.; H = 0,00702; H = 3,16%.
2) Angewandte Substanz = 0,2000 Gr.
   CO_2 = 0,5049 Gr.; C = 0,1377; C = 68,88%
   H_2O = 0,0592 Gr.; H = 0,0065; H = 3,29%.

Angewandte Substanz = 0,224 Gr.

AgCl = 0,1386 Gr.; Cl = 0,0343; Cl = 15,3%.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_7ClO_2$:
C	69,0	68,88	69,27
H	3,16	3,29	2,88
Cl	15,30		15,05.

Das Monochloranthrachinon löst sich in Eisessig, Alkohol, Chloroform und Toluol, schwerer in Aether. Es lässt sich sublimiren ohne grossen Verlust: Beim Schmelzen mit Kali gibt es Alizarin.

Bei der Darstellung dieser Verbindung darf man die angegebene Temperatur nicht übersteigen, sonst bekommt man eine schmierige Masse; Die Ausbeute betrug etwa 50% des angewandten Anthrachinonsulfonchlorid.

Im Filtrat von dem rohen Chloranthrachinon liess sich Anthrachinonmonosulfonsäure und schweflige Säure nachweisen, so dass die Reaction nach der folgenden Gleichung zu verlaufen scheint:

$$2\,C_{14}H_7O_2SO_2Cl + 3\,C_2H_6O =$$

$$C_{14}H_7O_2Cl + C_{14}H_7O_2SO_3H + C_2H_5Cl + C_2H_5OC_2H_5 + H_2SO_3.$$

Auch auf andere Weise kann man diese Körper erhalten: Wird Anthrachinonsulfonchlorid für sich zwischen zwei Uhrgläsern wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so entweicht schweflige Säure und man bekommt ein Sublimat von langen, weissen Nadeln, die sich ihrem Schmelzpunkt, sowie allen anderen Eigenschaften nach als identisch mit dem auf andere Weise gewonnenen Monochloranthrachinon herausstellen.

Die Reaktion verläuft ziemlich glatt nach der folgenden Gleichung:

$$C_{14}H_7O_2SO_2Cl = C_{14}H_7ClO_2 + SO_2.$$

Diese Zersetzung von einem Sulfonchlorid unter Bildung eines Chlorid's scheint wenigstens für die einfachen Sulfonchloride ziemlich allgemein zu sein, wie Versuche im hiesigen Laboratorium bewiesen haben.

Die folgenden Versuche habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus angestellt.

Destillation von anthracensulfonsaurem Natron.

Das anthracensulfonsaure Natron für diese Versuche wurde nach der Methode von Liebermann und Hörmann[1]) gewonnen; die Eigenschaften des von mir dargestellten Präparats stimmten genau mit den Angaben der genannten Forscher überein.

Ich habe dieses Salz der trockenen Destillation unterworfen, in der Hoffnung, zum Mercaptan des Anthracens zu gelangen, ebenso wie aus benzolsulfonsaurem Natron das Phenylmercaptan sich darstellen lässt:

Aehnlich, wie Graeff[2]) bei der trockenen Destillation der naphtalinsulfonsauren Salze kein Mercaptan bekommen hat, habe auch ich bei meinen Versuchen, das Mercaptan des Anthracens zu gewinnen, keinen Erfolg gehabt.

Wenn die Destillation bei gewöhnlichem Druck vorgenommen wird, gibt es nur Anthracen; vermindert man den Druck, indem man aus Röhren mit angehängtem Saugapparat destillirt, und erhitzt die zur Hälfte gefüllten Röhren langsam, so entweichen Dämpfe, die sich im kalten Theile der Röhre als eine rothweisse Masse absetzen; leitet man die Dämpfe direct in alkoholisches Quecksilberchlorid, so bekommt man keine Fällung, wie das bei Anwesenheit des Mercaptan voraussichtlich der Fall gewesen wäre.

[1]) Berl. Ber. 1879, 580.
[2]) Inaug.-Diss. Freiburg 1879.

Zur Reinigung wurde das rohe Destillationsproduct mit Wasserdampf destillirt, um es von Anthracen zu befreien; dieser Prozess ist sehr langwierig, da alle die Körper, die Schwefel enthalten, sich durch Wasserdampf zum grossen Theil zersetzen unter Bildung von Anthracen; trotzdem ist dies Verfahren das einzige, um überhaupt reine Produkte zu gewinnen. Hierauf wird mit Alkohol und Toluol nach einander ausgezogen; in Alkohol gehen zwei Körper in Lösung, die durch fractionirte Krystallisation getrennt werden; auch aus der Toluollösung lassen sich zwei Körper gewinnen und schliesslich erhielt ich auch einen in Toluol ungelösten Körper, der sich in keinem von den gewöhnlichen Lösungsmitteln löst. Allein wegen der geringen Ausbeute und der Schwierigkeit der Reinigung habe ich von einer weiteren Untersuchung dieser Körper absehen müssen.

Ein neues anthrachinonmonosulfonsaures Natron.

Bei der Untersuchung eines anthrachinonmonosulfonsauren Natron's auf dessen Reinheit, das ich von der badischen Anilin- und Soda-Fabrik bezog, konnte ich durch fractionirte Krystallisation ein zweites anthrachinonmonosulfonsaures Natron gewinnen.

Ich verfuhr so, dass ich eine grössere Quantität des Salzes mit warmem Wasser auszog und dies so oft wiederholte, bis $^5/_6$ des Salzes sich gelöst hatten. Der Rückstand wird jetzt aus viel Wasser umkrystallisirt und dies wiederholt, bis sich beim Erkalten der Lösung nicht mehr kleine weisse Blättchen, sondern eine schwammartige Masse ausscheidet; diese ist das neue sulfonsaure Natron, das durch nochmaliges Krystallisiren aus verdünntem Alkohol analysenrein erhalten werden kann.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

1) Angewandte Substanz = 0,1806 Gr. verlor beim Erhitzen auf 140° C. 0,038 Gr. = 5,58% H_2O.[1])
2) Angewandte Substanz = 0,02748 verlor beim Erhitzen auf 140° C. 0,0552 Gr. = 5,37% H_2O.[2])
3) Angewandte Substanz = 0,3522 Gr. lieferten beim Glühen 0,0800 Gr. Na_2SO_4 = 0,0259 Na = 7,35% Na.[3])
4) Angewandte Substanz = 0,3318 Gr. lieferten beim Glühen 0,0708 Gr. Na_2SO_4 = 0,0229 Gr Na = 7,31% Na.

Gefunden:		Berechnet auf $C_{14}H_7O_2SO_3Na + 1\,H_2O$:
H_2O	5,58 5,37	5,48
Na	7,35 7,31	7,54

Dies anthrachinonmonosulfonsaure Natron scheidet sich aus Wasser, worin es ziemlich schwer löslich ist, manchmal in Flocken aus, die sich nach und nach in Blättchen verwandeln; aus verdünntem Alcohol krystallisirt es in kleinen hellgelben Blättchen.

Das Sulfonchlorid gewinnt man ebenso, wie das gewöhnliche, doch darf man nicht über 180° C. erhitzen, sonst tritt Zersetzung ein. Es schmilzt bei 191° C., löst sich leicht in Toluol und Aether, woraus es in kleinen silbergrauglänzenden Blättchen erhalten wird. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zersetzt es sich in schweflige Säure und ein Chloranthrachinon, das bei 185° C. schmilzt, doch viel weniger glatt, als das andere Sulfonchlorid.

Das Sulfamid lässt sich leicht darstellen durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung des Sulfon-

[1]) Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

[2]) Aus Wasser umkrystallisirt.

[3]) Zur Analyse der Salze wurde immer wasserfreie Substanz genommen.

chlorid's; es löst sich leicht in Eisessig, woraus es in kleinen Nadeln von einer mattgelben Farbe erhalten wird. Es schmilzt bei 258° C.

Nicht alle käuflichen anthrachinonsulfonsauren Natron-Sorten erhalten diese beiden isomeren Natronsalze, oder wenigstens nicht in solcher Menge, dass man durch fractionirte Krystallisation sie leicht trennen kann. Das Natronsalz, das ich verarbeitete, enthielt etwa 2% von dem schwerlöslichen Salz.

Die genauere Untersuchung der zweiten Sulfonsäure wird im hiesigen Laboratorium von Albersheim fortgesetzt.

Das Verhalten des Sulfonchlorid's dieses Salzes gegen Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird vor Allem sehr interessant sein; jedenfalls wird man anthracensulfonsaures Natron bekommen, und zwar vermuthlich dasselbe, wie ich durch Reduction des gewöhnlichen Anthrachinonsulfonchlorid's erhielt. Dieses Salz muss beim vorsichtigen Schmelzen mit Kaliumhydrat Erythrooxyanthrachinon geben, weil ja nur zwei Sulfonsäuren theoretisch möglich sind und das gewöhnliche Monooxyanthrachinon liefert.

Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf anthrachinonmonosulfonsaures Natron.

α-Nitroanthrachinonmonosulfonsäure.

Um weitere Anhaltspunkte zur Charakteristik der gewöhnlichen Anthrachinonmonosulfonsäure zu gewinnen, habe ich dieselbe mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure behandelt.

Anthrachinonmonosulfonsaures Natron (1 Thl.) wurde mit rauchender Salpetersäure (5 Thl.) und englischer Schwefelsäure (5 Thl.) in einem geräumigen Kolben zusammengebracht. Das Salz löst sich auf ohne bemerkbare Reaction. Die Säure wirkt erst ein, wenn sie auf dem Wasserbad erhitzt wird; jedoch um die Reaction zu Ende zu führen, muss man auf freiem Feuer erhitzen. Später verfuhr ich so, dass ich von Anfang an vorsichtig das Gemenge auf freiem Feuer so lange erhitzte, bis keine braunen Dämpfe mehr entwickelt wurden. Diesen Punkt darf man nicht viel übersteigen, sonst wirken die Säuren auf andere Weise ein.

Beim Erkalten ist die Masse fest geworden und besteht bei näherer Untersuchung aus kleinen hellgelben Blättchen. Jetzt wird sie abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen. Um das Produkt rein zu bekommen, braucht man es nur in siedendem Wasser zu lösen, worin es leicht löslich ist und woraus es beim Erkalten in kleinen seideglänzenden Nadeln sich ausscheidet, die das ganze Gefäss erfüllen und so schleimig sind, dass sie die Flüssigkeit ganz unfiltrirbar machen. Man muss, um diesem Uebel-

stand zu begegnen, aus verdünntem Alkohol krystallisiren lassen, oder besser aus verdünnter Salpetersäure, aus welchem Lösungsmittel die Verbindung in kleinen schwachgelben Blättchen erhalten wird. Diese lösen sich in heissem, weniger in kaltem Wasser, auch in verdünntem Alkohol und Salpetersäure sind sie leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt die Säure und verbrennt ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Da die Säure, aus Wasser abgeschieden, sich nicht filtriren lässt, habe ich von einer Wasserbestimmung ganz absehen müssen; die Analysen der folgenden Salze beweisen zur Genüge, dass hier eine Nitroanthrachinonmonosulfonsäure vorliegt.

Bei der Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf anthrachinonmonosulfonsaures Natron entsteht **nur eine** Nitrosulfonsäure, wie ich mich durch wiederholtes Untersuchen des Reactionsproduktes überzeugt habe.

Da es vorderhand noch unentschieden bleiben muss, welche von den vielen möglichen Nitroanthrachinonmonosulfonsäuren diese ist, und da ich auf andere Weise eine isomere Säure dargestellt habe, so bezeichne ich einstweilen die jetzt beschriebene mit dem Zeichen α, die andere mit β.

α-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Natron.

$$C_{14}H_6O_2NO_2SO_3Na + H_2O.$$

Dieses Salz wurde durch Neutralisation der freien Sulfonsäure mittelst kohlensaurem Natrium dargestellt; es bildet lange mattweisse Nadeln, enthält 1 Mol. Krystallwasser und ist in siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem schwer löslich.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

Angewandte Substanz = 0,5928 Gr. verlor bei 160° C. 0,013 Gr. = 4,55% H_2O.

Angewandte Substanz = 0,2936 Gr. hinterliessen nach dem Glühen 0,0562 Gr. $NaSO_4$ = 0,0129 Gr. Na = 6,2% Na.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O 4,55	4,77
Na 6,20	6,47.

α-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Kalium.

$C_{14}H_6O_2NO_2SO_3Ka$.

Dieses Salz wurde ebenso wie das vorherbeschriebene dargestellt. Es ist in Wasser leicht löslich, woraus es in kleinen glänzenden Nadeln erhalten wurde: Das Salz ist wasserfrei.

Angewandte Substanz = 0,3818 Gr. lieferten beim Glühen 0,0884 Gr. K_2SO_4 = 0,040 Gr. K = 10,47% K.

Gefunden:	Berechnet:
K 10,47	10,53.

α-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Calcium.

$(C_{14}H_6O_2NO_2SO_3)_2Ca + 1H_2O$.

Dieses Salz wird ebenso gebildet, aber wegen der Schwerlöslichkeit desselben in Wasser stellt man es einfacher dar durch Fällung der reinen Sulfonsäure mit irgend einem löslichen Calciumsalz. Es krystallisirt in mikroskopischen Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser.

Angewandte Substanz = 0,4758 Gr. gaben beim Erhitzen auf 160° C. 0,013 Gr. ab = 2,73% H_2O.

Angewandte Substanz = 0,2782 Gr. lieferten beim Glühen 0,0496 Gr. $CaSO_4$ = 0,0146 Ca = 5,24% Ca.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O 2,73	2,50
Ca 5,24	5,68

α-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Barium.

$(C_{14}H_6O_2NO_2SO_3)_2Ba.$

Aus der freien Sulfonsäure erhalten durch Fällen mit einem löslichen Barytsalz; fast unlöslich in Wasser, woraus ich es in feinen Nadeln erhielt. Das Salz ist wasserfrei.

Angewandte Substanz = 0,2578 Gr. lieferten beim Glühen 0,075 Gr. $BaSO_4$ = 0,0441 Ba = 17,10% Ba.

Gefunden:	Berechnet:
Ba 17,10	17,12.

α-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Blei.

$(C_{14}H_6O_2NO_2SO_3)Pb + 1H_2O.$

Durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Blei gewonnen; bildet kleine hellgelbe Körnchen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und in siedendem Wasser schwer löslich sind.

Angewandte Substanz = 0,5880 Gr. verlor beim Erhitzen auf 160° C. 0,013 Gr. = 2,21% H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O 2,21	2,02.

α-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Ammonium.

$C_{14}H_6O_2NO_2SO_3NH_4 + {}^1/_2\,H_2O.$

Es bildet sich dieses Salz durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Ammonium; es krystallisirt aus Wasser in kleinen, etwas röthlich gefärbten Nadeln, die so schleimig sind, dass sie sofort die Filterporen verstopfen; diesem kann man abhelfen beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol.

Es löst sich sehr leicht in Wasser und enthält $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Angewandte Substanz = 0,724 Gr. verlor beim Erhitzen auf 180° C. 0,018 Gr. = 2,48% H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O 2,48	2,50.

α-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Kupfer.

$(C_{14}H_6O_2NO_2SO_3)_2Cu + 1H_2O$.

Aus der freien Säure durch Fällung mit schwefelsaurem Kupfer erhalten. Es bildet ein etwas grünlich gefärbtes krystallinisches Pulver, löst sich wenig in Wasser und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

Angewandte Substanz = 0,327 Gr. gab beim Erhitzen auf 180° C. 0,008 Gr. ab = 2,44% H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
H_2O 2,44	2,41.

α-Nitroanthrachinonmonosulfonchlorid.

$C_{14}H_6O_2NO_2SO_2Cl$.

Zur Darstellung dieser Verbindung diente das Natronsalz; da das trockene Salz und Phosphorpentachlorid nicht bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, wurde ein Gemisch gleicher Moleküle am aufsteigenden Kühler im Oelbade auf 160° C. erhitzt. Nach einiger Zeit wird die Masse flüssig, dann wird sie noch 2 Stunden bei der angegebenen Temperatur erhalten. Nachdem die Reaktion beendet, destillirt man das entstandene Phosphoroxychlorid ab; kocht die zurückbleibende gelbe Masse mit Wasser aus, und krystallisirt den Rückstand mehrmals aus siedendem Toluol um.

Das α-Nitroanthrachinonmonosulfonchlorid bildet schwach gelbe, mit einem Stich ins Grüne, concentrisch gruppirte Nadeln, welche in Toluol und Eisessig leicht,

in Alkohol und Aether fast unlöslich sind und bei 188° C. schmelzen.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird es von Wasser nicht verändert, wohl aber bei 140° C. vollkommen in Nitroanthrachinonmonosulfonsäure zurück verwandelt.

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° C. bildet es nicht, wie zu erwarten wäre, das Amid, sondern gibt ein Gemenge von gefärbten Verbindungen.

Einwirkung von Salpetersäure auf anthrachinonmonosulfonsaures Natron.

α-Nitroanthrachinonsulfonsaures Natron.

Um festzustellen, ob bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure allein dieselbe oder andere isomere Nitrosulfonsäuren entstehen, habe ich anthrachinonmonosulfonsaures Natron (1 Thl.) mit Salpetersäure (3 Thl.) über freiem Feuer so lange gekocht, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen; darauf wurde die Lösung mit etwas Wasser versetzt. Beim Erkalten ist es eine feste krystallinische Masse geworden. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit kaltem Wasser von Salpetersäure frei gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet aus Wasser kleine weisse, aus verdünnter Salpetersäure kleine gelbe Blättchen; es löst sich leicht in siedendem Wasser, wenig in kaltem; auch in verdünntem Alkohol löst es sich leicht. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt der Körper und verbrennt ohne Hinterlassung eines Rückstandes. Die qualitative Prüfung ergab Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel; die folgenden Analysen des Natronsalzes beweisen, dass hier eine isomere Nitroanthrachinonmonosulfonsäure vorlag.

β-Nitroanthrachinonmonosulfonsaures Natron.

$C_{14}H_6O_2NO_2SO_3Na + 5H_2O$.

Wird durch Neutralisiren der freien Säure mit kohlensaurem Natron erhalten; es sind etwas röthlich gefärbte kleine Blättchen, welche 5 Moleküle Krystallwasser enthalten und in Wasser ziemlich löslich sind. Das wasserfreie Salz ist farblos, wird jedoch beim Liegen an der Luft wieder roth. Alle anderen Salze dieser Sulfonsäure sind leichter löslich, als die entsprechenden α-Salze.

Angewandte Substanz = 0,682 lieferten beim Glühen 0,132 Na_2SO_4 = 0,0427 Na = 6,26% Na.

Angewandte Substanz = 0,4424 gaben beim Erhitzen auf 160° C. 0,0894 ab = 20,21% H_2O.

Gefunden:		Berechnet:
H_2O	20,21	20,22
Na	6,26	6,47.

Dieses Salz löst sich wenig in concentrirter Kalilauge mit violettblauer Farbe, während das α-Salz sich vollständig löst mit blauer in roth übergehender Farbe.

β-Nitroanthrachinonmonosulfonchlorid.

$C_{14}H_6O_2NO_2SO_2Cl$.

Wird ebenso wie die α-Verbindung dargestellt; es bildet kleine glänzende hellbraune Blättchen, die sich leicht in Toluol, weniger in Alkohol und Aether lösen. Es schmilzt bei 194° C.

Die Untersuchung dieser Säure wird anderseits im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Fasse ich zum Schluss die Resultate meiner Untersuchung kurz zusammen, so ergeben dieselben:

1) Bei der Reduction von Anthrachinonmonosulfonsäure durch Natriumamalgam entsteht nicht eine Sulfinsäure oder Mercaptan, wie zu erwarten wäre, sondern das Molekül zerfällt in alkoholischer Lösung zu Anthrachinon und schwefliger Säure, in wässriger dagegen entsteht hauptsächlich anthracenhydrürsulfonsaures Natron.

2) Die meisten käuflichen anthrachinonmonosulfonsauren Salze enthalten zwei Isomere, die nur mit Mühe durch fraktionirte Umkrystallisation aus Wasser getrennt werden können.

3) Anthrachinonsulfonchlorid zersetzt sich beim Erhitzen glatt in Monochloranthrachinon und schweflige Säure.

4) Bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure einerseits, und von einem Gemisch von rauchender Salpeter-Schwefelsäure anderseits auf anthrachinonmonosulfonsaures Natron entsteht jedesmal **nur eine** Nitrosulfonsäure: diese aber sind nicht identisch, nur isomer.

5) Anthracensulfonsaures Natron liefert, der trockenen Destillation für sich allein unterworfen, hauptsächlich Anthracen, nebenbei verschiedene schwefelhaltige Verbindungen, die durch einen hohen Schwefelgehalt und leichte Zersetzbarkeit ausgezeichnet sind.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche wurden im Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Berlin begonnen, und in dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B. zu Ende geführt.

Es bleibt mir die angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, dem Herrn Professor Dr. C. Liebermann zu Berlin und dem Herrn Professor Dr. A. Claus zu Freiburg für die mir stets zu Theil gewordene Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im März 1881.